УДК 541.16.182

ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ЖИДКОЙ ВОДЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

А.Ю. Годымчук, А.П. Ильин, А.П. Астанкова

Томский политехнический университет
E-mail: godymchuk@tpu.ru

Показано влияние содержания нанопорошка алюминия в водной суспензии на параметры его окисления жидкой водой. Установлено, что после нагревания суспензии до 64...66 °С процесс окисления алюминия характеризуется последующим индукционным периодом и при определенных обстоятельствах саморазогревом суспензии с выделением тепла и водорода. Для достижения максимальной степени окисленности нанопорошка алюминия в условиях проводимого эксперимента необходимо придерживаться соотношения (в массовых частях) H_2O:Al=8:1...25:1.

Введение

Истощение природных ресурсов энергоносителей требует перехода на экологически чистые и возобновляемые источники энергии. Перспективы применения водорода в качестве источника энергии обуславливают поиск и разработку качественно новых методов и технологий. Специалисты продолжают искать более эффективные и недорогие способы получения молекулярного водорода [1], и в этом плане, перспективной является реакция взаимодействия алюминия с водой [2, 3]. Алюминий относительно нетоксичен, сравнительно не дорог, широко распространен в природе и в больших количествах производится промышленностью путем электролиза.

Промышленные порошки алюминия, как и массивный алюминий, покрыты защитной оксидно-гидроксидной пленкой, например, порошок АСД-1 (диаметр частиц ~100 мкм) содержит 0,5 мас. % оксидов, что соответствует средней толщине пленки более 14 мкм. Эта пленка значительно затормаживает процесс окисления, а именно за счет уменьшения скорости диффузии окислителя к поверхности металлического алюминия.

Алюминий в виде нанопорошка обладает пониженной реакционной способностью при комнатной температуре [4] благодаря наличию плотной оксидно-гидроксидной оболочки, представляющей собой двойной электрический слой [5]. Для наночастиц алюминия диаметром ~100 нм толщина оксидной пленки составляет 2...8 нм. При этом ее рост ограничивается электрическим потенциалом, который препятствует диффузии протонов через слой оксида к металлу. Свойства нанопорошков алюминия изучены не достаточно, что затрудняет их применение в качестве энергоносителей.

Согласно стехиометрическим расчетам по уравнению химической реакции для полного окисления 27 г (1 моль) алюминия требуется 54 г (3 моль) H_2O [6], то есть масса воды должна превышать массу алюминия в 2 раза: H_2O:Al=54:27=2:1:

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2\uparrow$$

Реакция взаимодействия металла Al с водой является экзотермической, при этом удельный тепловой эффект составляет 459,1 кДж/моль алюминия. За счет выделения теплоты на границе раздела Al/H_2O происходит, в первую очередь, нагрев самих наночастиц, и затем нагревается вода как реакционная среда [7]. Повышение температуры воды до ее кипения (100 °С) потребует для окисления Al дополнительного количества воды в силу испарения последней.

Целью проделанной работы являлось определение оптимального массового соотношения реагентов: H_2O и нанопорошка Al, для проведения реакции. При этом основным критерием оценки достижения цели являлось содержание остаточного алюминия в продуктах реакции, которое в свою очередь не должно превышать 1...2 мас. %, а также максимальная скорость выделения водорода, но не приводящая к спеканию нанопорошка в воде.

Методики эксперимента

В работе исследовался нанопорошок алюминия, полученный в НИИ высоких напряжений (г. Томск) с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде газообразного аргона с добавкой водорода (10 об. %) при избыточном давлении $1{,}52\cdot10^5$ Па, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр алюминиевого проводника 0,3 мм, длина – 75 мм). Для придания устойчивости нанопорошку в воздухе после его получения проводили пассивирование при медленном окислении его воздухом.

На основе электровзрывного нанопорошка алюминия и подогретой дистиллированной воды (50 °С) приготавливали образцы водных суспензий при массовом соотношении H_2O:Al=(6...100):1. Непрерывно перемешиваемая суспензия в термостойком стакане подогревалась до 64...66 °С (магнитная мешалка с подогревом), после чего перемешивание суспензии продолжалось без нагревания (магнитная мешалка без подогрева). В качестве датчика температуры, регистрируемой с помощью электронного самопишущего потенциометра «КСП-4», использовали хромель-алюмелевую термопару (диаметр проводников 0,3 мм). Измерение температуры проводили от начала нагрева суспензии (~50 °С) до ее остывания (~25 °С).

После реакции избыток воды удалялся методом декантации, а продукты высушивались на воздухе при 25 °C. Для определения фазового состава продуктов гидротермического взаимодействия использовался дифрактометр Rigaku D-MAX/B. Запись рентгенограмм выполнялась с использованием Cu-K_α-излучения в диапазоне углов 2θ от 20 до 100°.

Содержание алюминия в исходных порошках и продуктах реакции определяли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося после взаимодействия образцов с десятимолярным раствором щелочи.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Известно, что процесс окисления нанопорошков алюминия водой можно интенсифицировать нагревом суспензии [8]. В используемой методике была выбрана температура 64...66 °C (рис. 1), до которой нагревали суспензию «Al+H_2O»: при этой температуре возможно протекание реакции окисления алюминия с последующим самопроизвольным разогревом частиц и повышением температуры воды. При нагревании суспензии ниже этой температуры процесс окисления протекал относительно медленно и без саморазогрева суспензии. Нагрев суспензии выше 66 °C приводил к резкому ускорению процесса саморазогрева без индукционного периода, что затрудняло запись температурной зависимости и определение параметров процесса окисления алюминия.

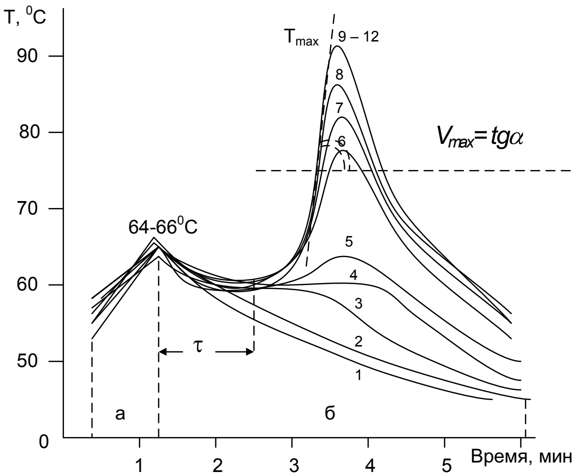


Рис. 1. *Изменение температуры во времени при взаимодействии нанопорошка алюминия с водой: а) одновременное нагревание и перемешивание суспензии; б) только перемешивание суспензии; τ – индукционный период, мин; V_{max} – максимальная скорость роста температуры, °C/с; T_{max} – максимальное значение температуры суспензии (воды); 1,2,...,12 – номера суспензий с различным содержанием нанопорошка алюминия (табл.)*

В результате проведения экспериментов было установлено, что при непрерывном перемешивании нагретой до 64...66 °C суспензии нанопорошка алюминия (рис. 1, область *а*) и отсутствии источника внешнего нагрева (рис. 1, область *б*) тепловой процесс характеризовался определенным индукционным периодом (τ) и относительно резким увеличением температуры с достижением ее максимального значения (рис. 1, T_{max}). После достижения максимальной температуры происходило изменение окраски суспензии от черной (цвет нанопорошка алюминия) до светло-серой (цвет суспензии после окисления).

***Таблица**. Параметры протекания процесса взаимодействия нанопорошка алюминия с водой*

Образец суспензии, №	Соотношение H_2O:Al по массе* (±0,5 %)	Максимальная скорость роста температуры V_{max}, °C/c	Максимальная температура суспензии, T_{max}, °C	Содержание Al° в продуктах, мас. %** (±0,5)	Наблюдения
1	126:1	–	–	–	Выделение H_2 не заметно
2	101:1	–	–	–	
3	84:1	–	–	–	
4	72:1	0,00	60	3,13	Выделение пузырьков H_2
5	56:1	0,18	62	2,28	
6	50:1	0,42	78	1,80	Бурное вспенивание и выделение H_2
7	42:1	0,53	83	1,66	
8	33:1	0,68	87	1,44	
9	25:1	0,83	92	1,43	
10	16:1	0,83	92	1,43	
11	13:1	0,84	92	1,42	
12	8:1	0,85	92	1,42	
13	7...6:1	1,27	110...115	70,3	Испарение воды

** здесь и далее запись H_2O:Al означает соотношение масс воды и нанопорошка алюминия.*
***содержание Al° в исходном нанопорошке алюминия – 78,2±0,3 мас. %.*

Максимальная температура суспензии при взаимодействии алюминия с водой сильно зависела от содержания в ней нанопорошка алюминия. При соотношении H_2O:Al=(84...126):1 процесс окисления алюминия протекал медленно и без разогрева суспензии (табл., образцы №№ 1–3), при этом после окисления нанопорошка оставалось много непрореагировавшей воды. При увеличении содержания нанопорошка в суспензии до соотношения H_2O:Al=(56...72):1 саморазогрев не был зарегистрирован (рис. 1, таблица, образцы №№ 4, 5), но об окислении алюминия свидетельствовало как выделение водорода, так и наличие гидроксидов алюминия в высушенном продукте по данным рентгенофазового анализа. В то же время в этих образцах присутствовало большое количество металлического Al, то есть нанопорошок алюминия в суспензиях с соотношением H_2O:Al=(56...72):1 окислялся частично. Для суспензий с соотношением H_2O:Al=(8...25):1 характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (рис. 1, табл., обр. №№ 9–12) и образование твердых продуктов окисления алюминия – гидроксида и оксогидроксида алюминия с очень малым содержанием алюминия (рис. 3). Дальнейшее увеличение содержания нанопорошка алюминия в суспензии при достижении соотношения H_2O:Al≤(6...7):1 приводило к тому,

что при окислении алюминия в результате саморазогрева в суспензии достигалась температура 100 °С. При этом происходило интенсивное испарение воды – необходимого окислителя нанопорошка Al в условиях проводимого эксперимента (табл., обр. № 12).

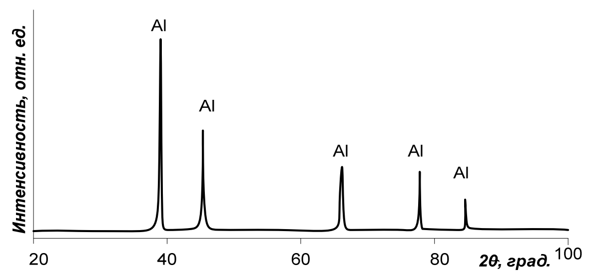


Рис. 2. *Рентгенограмма электровзрывного нанопорошка алюминия*

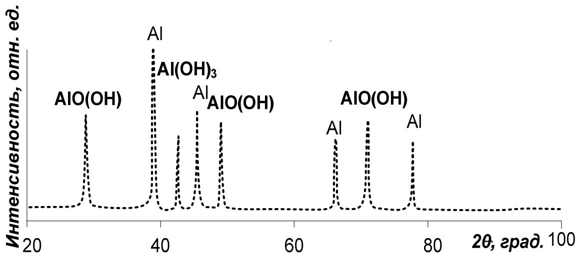


Рис. 3. *Рентгенограмма продукта взаимодействия нанопорошка алюминия и воды в суспензии образца № 12 (табл.)*

Сравнивая экспериментально полученные результаты с результатами расчета согласно уравнению химической реакции, следует отметить, что стехиометрический расчет не позволяет определить реальное соотношение H_2O:Al в суспензии, достаточное для полного окисления Al. Более того, в случае использования порошкообразного алюминия, при недостатке воды в подобных условиях возможно протекание процессов спекания порошков [9].

Как отмечалось ранее, электровзрывные нанопорошки металлов отличаются повышенной реакционной способностью при нагревании. Так, даже при соотношении H_2O:Al=6:1 процесс окисления и саморазогрева суспензии сопровождаются интенсивным испарением воды и спеканием нанопорошков.

Выводы

1. Процесс окисления исследуемого нанопорошка алюминия жидкой водой в суспензии, нагретой до 64...66 °С, характеризуется индукционным периодом и саморазогревом с выделением тепла и молекулярного водорода [10].
2. Экспериментально показано, что рассчитанное соотношение H_2O:Al=2:1 недостаточно для протекания реакции окисления нанопорошка алюминия жидкой водой.
3. Установлено, что для наиболее полного окисления нанопорошка алюминия (остаточное содержание Al° составляет – 1,42...1,43 мас. %) для приготовления суспензии необходимо придерживаться соотношения: H_2O:Al= (8...25):1 (мас. части).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 06-08-00707, 2006 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков В.Е., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Получение чистого водорода для мобильных источников // Безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 11. – С. 27–31.
2. Ляшко А.П., Медвединский А.А., Савельев Г.Г., Ильин А.П., Яворовский Н.А. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 4. – С. 967–972.
3. Джилинский В.В., Локхенбах А.К., Лепинь Л.К. Взаимодействие ультрадисперсного алюминия с водой и водными растворами // Известия АН Латв. ССР. Серия химия. – 1986. – № 2. – С. 151–161.
4. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
5. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. ... к.х.н. – Томск, 1988. – 155 с.
6. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – 608 с.
7. Ильин А.П., Годымчук А.Ю., Тихонов Д.В. Пороговые явления при окислении нанопорошков алюминия // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Тезисы докл. VII Всеросс. конф. – М.: Типография МИФИ, 2005. – С. 178–179.
8. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–61.
9. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... к.т.н. – Томск, 1988. – 178 с.
10. Годымчук А.Ю., Астанкова А.А. Использование нанопорошка алюминия для получения водорода // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докл. XV Всеросс. студ. науч. конф. – Екатеринбург: Изд-во Уральского госуниверситета, 2005. – С. 125.

Поступила 24.08.2006 г.